

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D01F 8/14

D01F 1/10



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99805040.7

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1211512C

[22] 申请日 1999.1.29 [21] 申请号 99805040.7

[30] 优先权

[32] 1998.2.13 [33] US [31] 09/023,270

[86] 国际申请 PCT/US1999/001917 1999.1.29

[87] 国际公布 WO1999/041438 英 1999.8.19

[85] 进入国家阶段日期 2000.10.13

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 J·V·哈佐格 D·S·奎恩

审查员 姚文

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

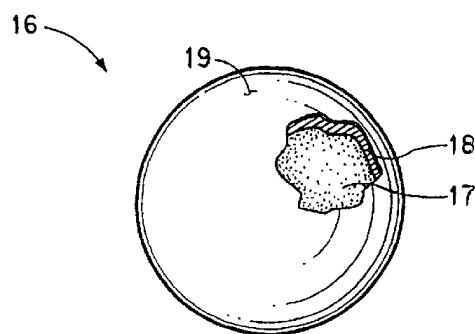
代理人 刘元金 邵红

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 5 页

[54] 发明名称 含抗微生物剂的皮芯聚酯纤维

[57] 摘要

一种皮芯聚酯纤维，其中皮层包括抗微生物剂且占到纤维总断面面积的不足 30%。抗微生物剂的选择须满足，使纤维的相对粘度位于所规定的可纺性极限的上方，以便能够纺丝。本发明纤维允许在不损害抗菌效力的情况下用硅化油剂进行滑爽处理，以便降低纤维摩擦，从而为纤维提供丝一般的感觉。



ISSN 1008-4274

1. 一种包含聚酯芯和聚酯皮的皮芯聚酯纤维，其中皮层包含抗微生物剂且该皮层占到纤维断面面积的30%以下。

2. 权利要求1的皮芯聚酯纤维，其中纤维的相对粘度位于由下式规定的可纺性极限上方：

$$LRV = -0.559 \times (\% \text{皮层}) + 18.088.$$

3. 权利要求1的皮芯聚酯纤维，其中抗微生物剂是一种组合物，包括惰性无机芯颗粒，其包括具有抗微生物颗粒的含金属第1涂层和具有保护性能的第2涂层。

4. 权利要求3的皮芯聚酯纤维，其中无机芯颗粒选自钛、铝、锌和铜的氧化物，钙和锶的硫酸盐，硫化锌，硫化铜，云母，滑石粉，高岭土，富铝红柱石和二氧化硅。

5. 权利要求3的皮芯聚酯纤维，其中第1涂层选自银、氧化银、卤化银、铜、氧化铜(I)、氧化铜(II)、硫化铜、氧化锌、硫化锌、硅酸锌以及它们的混合物。

6. 权利要求4的皮芯聚酯纤维，其中第2涂层选自二氧化硅、硅酸盐、硼硅酸盐、铝硅酸盐、氧化铝、磷酸铝和它们的混合物。

7. 权利要求4的皮芯聚酯纤维，其中无机颗粒是氧化锌。

8. 权利要求4的皮芯聚酯纤维，其中无机颗粒是氧化钛。

9. 权利要求2的皮芯聚酯纤维，它还包含施加在纤维表面的滑爽剂。

10. 权利要求1的皮芯聚酯纤维，其中纤维经过了滑爽处理。

含抗微生物剂的皮芯聚酯纤维

发明领域

- 5 本发明涉及具有抗微生物性能的皮芯聚酯纤维，更具体地说涉及这样一种纤维，其中该皮层包含抗微生物剂并且占纤维总断面的不足30%。

发明背景

- 10 我们周围存在着各种各样的微生物，某些情况下，它们会干扰我们健康生活的能力。存在于我们衣服中的微生物由于所提供的温度、湿度和各种营养物等条件有利，故能迅速增殖。因此，人们一直希望能提供具有抗微生物活性的纤维以便保护使用者和纤维，同时又能经济地做到这一点。为简便计，在本文中术语“抗微生物”用来统称抗

- 15 菌、抗真菌以及其他诸如此类的活动。
- 20 专有技术的抗微生物丙烯腈系纤维和醋酯纤维目前已有市售供应。然而，由于聚酯纤维多年来一直是生产和消费数量最大的合成纤维，倘若能有一种优于现有丙烯腈系和醋酯抗微生物纤维的改性聚酯抗微生物纤维，那将是可人的。鉴于只有纤维表面或其附近的抗微生物剂才对纤维抗微生物效果有贡献，故一直在想，倘若尽可能在靠近
- 25 纤维圆周表面提供尽可能多的抗微生物剂，那将是可人的。譬如，倘若能提供一种抗微生物聚酯纤维，其中抗微生物剂沉积在双组分皮芯纤维的皮层中，那将是可人的，因为皮层沉积在靠近纤维表面处。再有，鉴于抗微生物剂比较昂贵，倘若能使用尽可能少的抗微生物剂，那将是可人的。因此，倘若皮层能做得尽可能薄，那将是可人的。虽然先有技术中已多次提出双组分抗微生物聚酯纤维，但是正如下文所述，就目前所知，满意的聚酯双组分抗微生物纤维尚未大量供应市场。

- 30 已做了大量努力，试图将早已知道具有抗菌效果的金属离子镶嵌在聚合物中，以便赋予纤维抗微生物活性。这方面的努力尤其涉及将含金属的沸石结合到聚合物中。例如，Jacobson 等人在美国专利 5,180,585(1993)、5,503,840(1996)和 5,595,750(1997)中公开了

包含沸石的抗微生物组合物的应用。然而, Jacobson 认识到高金属含量所带来的, 例如因采用沸石所招致的颜色降等问题, 因此转而建议一种不存在此种问题的抗微生物组合物, 尤其是当结合到聚合物基质中时。

- 5 另外, 沸石在皮芯纤维中的应用是已知的。Hagiwara 等人在美国专利 4, 525, 410(1985) 中公开了一种充填并保留在混合纤维组合如包括聚酯纤维的皮芯复合纤维中的金属沸石(参见, 栏 5, 行 50 之后)。日本公开申请特开昭 62-195038(1987, Kanebo 等)用亲水物质和聚酯制备了一种聚酯模塑制品, 用以保持金属沸石颗粒, 并建议纺制皮芯
- 10 共轭纤维。Hagiwara 等人在美国专利 4, 775, 585(1988) 中公开了一种在聚合物制品中位于沸石颗粒离子交换部位的杀菌金属离子, 其中包括皮芯结构纤维(参见栏 9, 行 3~6), 也包括聚对苯二甲酸乙二醇酯共轭纱线(参见实例 2, 栏 14)。Ando 等人在美国专利 5, 064, 599(1991)中, 将位于此种部位的此种离子结合到包括聚酯组分的共轭纤维低熔
- 15 点组分中(参见实例 1 和 2)。日本酯公司(Nippon Ester)在日本公开申请特开平 8(1996)-120524 中提出一种中空皮芯聚酯纤维, 在中空聚酯芯内有升华性杀虫剂, 在皮层聚酯中有沸石。Nakamura Kenji, 日本公开申请特开平 9-87928(1997)也提出一种在皮层中有金属沸石的皮芯聚酯纤维。然而据发现, 某些沸石的使用可导致不可
- 20 接受的聚合物及纤维降解。例如参见, Sun-Kyung 工业公司的韩国公开号 92-6382(1992)(下面称作韩国公开), 文中披露, 沸石具有吸收和释放水的能力, 因此会导致聚酯纤维容易被水水解的性能恶化。

- 上面所讨论的专利和出版物中没有一篇公开占纤维总断面较少比例的皮层。事实上, 韩国公开披露, 建议皮层数量不应减少到纤维
- 25 总断面的 30%以下, 以便获得良好加工和物理性能。具体地说, 该韩国公开指出, 如果皮层少于纤维总断面的 30%, 芯层将在一个方向移动并突出到纤维表面以外, 从而降低纤维的抗微生物效果。另外, 当皮层占到大于纤维总断面面积的 70%时, 则纺丝期间难以使芯组分保持在纤维的中心, 因此纤维的抗微生物性能无法进一步改善。这样的
- 30 警告被 Teijin(帝人)公司在日本公开申请特开平 6-228, 823(1994)和 Hei 7-54208(1995)中所证实, 就是说, 皮芯重量比应介于 30/70 至 70/30, 否则皮组分往往容易断裂, 纺丝生产率将下降。因此, Teijin

特别优选皮芯比例介于 45/55 至 55/45。

另外，当抗微生物剂依靠沸石的亲水特性提供抗微生物性能时，便不允许在纤维表面使用疏水滑爽剂。因此，以上所讨论的专利和出版物没有一篇公开滑爽剂配合抗微生物剂的使用，其是在纤维制造期间在聚合物中加入抗微生物剂以便使抗微生物剂镶嵌到纤维中。目前已知的做法是在纤维制成之后将抗微生物剂和滑爽剂施涂到纤维上。然而，这将不能生产出具有耐久滑爽剂或抗微生物剂的纤维。因此，目前尚不知有下述市售抗微生物纤维，即，其抗微生物剂是在纤维制造期间加入，而滑爽剂则施涂到制成的纤维表面上的。

鉴于上述种种原因，倘若能生产一种抗微生物聚酯纤维，它具有有效抗微生物性能，而生产成本却又不昂贵，那将是可人的。另外，倘若能生产出一种抗微生物聚酯纤维，它不存在先有技术的变色和降解以及涉及纺丝生产率之类的问题，那将是可人的。再有，倘若能生产出一种抗微生物聚酯纤维，其抗微生物剂是在纤维制造期间加入的并且该纤维又允许施涂滑爽剂，那将是可人的。

发明概述

本发明通过提供一种皮芯聚酯纤维解决了与先有技术相联系的种种问题，该纤维的皮层包括一种抗微生物剂并占纤维总断面面积的 30% 以下，因此可经济地生产，然而却具有有效的抗微生物性能的纤维。借助这样的结构，抗微生物剂的添加剂效率得以最大限度地发挥，因为抗微生物剂位于靠近其最有效地发挥作用的表面。另外，需要使用较少的抗微生物剂，这使得本发明的抗微生物纤维制造起来比先有技术抗微生物纤维更经济。

再有，本发明通过提供一种皮芯聚酯纤维解决了与先有技术相联系的种种问题，由于它所选择的抗微生物剂，使得先有技术存在的变色、降解和纺丝生产率等问题得到克服。

另外，本发明通过提供一种皮芯聚酯纤维解决了与先有技术相联系的种种问题，其抗微生物剂镶嵌在纤维内部，因此允许使用滑爽剂 (slickener)。滑爽剂降低了纤维摩擦，从而赋予纤维丝一般的感觉。

综上所述，按照本发明，可提供一种皮芯聚酯纤维，其中的皮层包含抗微生物剂并占纤维总断面面积的 30% 以下。具体地说，皮层包

含一种选自能使纤维的相对粘度位于某一规定可纺性极限的上方的抗微生物剂，低于该极限将无法纺丝。本发明的纤维允许施涂滑爽剂。

附图简述

5 图 1 是本发明优选的皮芯纤维的断面视图。

图 2 是表示纤维可纺性随纤维相对粘度和皮层占纤维断面面积百分率变化的关系图。

图 3 是图 1 所示抗微生物剂的放大断面视图。

图 4 是制造本发明纤维的聚合物母粒所使用的设备示意图。

10 图 5 是用于制造本发明纤维的聚合物的掺混和纺丝所用设备的一种典型构造示意图。

图 6 是表示来自纤维表面的抗微生物剂效果直方图。

详细描述

15 本发明提供一种皮芯聚酯纤维。要指出的是，术语“纤维”和“长丝”在本文中用来笼统地涵盖切断纤维和连续长丝。本发明的纤维大致地表示在图 1 的 10 处。该纤维包括含聚酯的芯 12 以及含聚酯的皮层 14。皮层包含抗微生物剂，抗微生物剂可由颗粒构成，在图 1 中以 16 表示。

20 按照本发明，皮层占纤维总断面面积的不足 30%。虽然希望皮层在总断面面积中占有尽可能小的比例，但是仍然需要维持有足够的含抗微生物剂的活性面积以达到微生物的有效杀灭。因此，本发明优选皮层平均占到纤维断面面积的至少约 15%最多约 30%。要指出的是，已按本发明成功地实现皮层占 20%纤维断面面积的皮芯聚酯纤维的纺丝。

25 已发现，当使用一种使纤维相对粘度高于由下式规定的可纺性极限的抗微生物剂时，便可进行纺丝：

$$\text{LRV} = -0.0559 \times (\% \text{皮层}) + 18.088 \quad (1)$$

30 该式以图的形式表示在图 2 中，图中给出抗微生物纤维的可纺性，包括先有技术以及本发明纤维的可纺性随着纤维相对粘度和皮层断面面积变化的规律。（本文中所使用的相对粘度按照美国专利 5,223,187 中所述并在下文中加以说明的方法测定。）具体地说，图 2 中以斜线表示的可纺性极限，代表这样一些点，即低于这些点，将不

能进行纺丝。高于这一斜线才可能纺丝。然而，按照图2中所示垂直线右边的区域所生产的皮芯纤维，有较大断面面积的皮层，需要比按照垂直线左边的区域生产的纤维更多的抗微生物剂，因此生产经济指标较差。而且，此种纤维还表现出添加剂效率的降低，因为抗微生物剂沉积的面积与纤维表面面积之比不是最大。

具体地说，现已发现，使用按照如上所述式(1)规定的可纺性极限选择的抗微生物剂，可以成功地生产出皮层小于30%纤维断面面积的聚酯皮芯纤维。依靠这样的抗微生物剂，上述 Sun-Kyung 工业公司的韩国公开和帝人公司的日本公开申请特开平 6-228,823 及 7-54208 所提到的可纺性问题就可以得到克服，与此同时，抗微生物剂的效能得到最大发挥。

本发明的抗微生物剂表示于图1的16处，正如图1中以及更详细地如图3所描述。如图3所示，此种抗微生物剂包含一种惰性无机颗粒17，包括具有抗菌性能的第1涂层18以及具有保护性能的第2涂层19，其中第1涂层是具有抗微生物颗粒的含金属涂层。此种抗微生物剂公开在授予 Jacobson 等人的美国专利 5,180,585 中。

具体地说，如'585 专利所披露，无机颗粒，也就是芯材料，可以是任何钛、铝、锌、铜的氧化物，钙、锶的硫酸盐，硫化锌，硫化铜，云母，滑石粉，高岭土，富铝红柱石或二氧化硅。芯材料的平均直径介于 0.01~100 μm ，优选介于 0.1~5 μm 。一般地，优选亚微米粒度范围的芯材料，因为制成的抗微生物剂组合物可更均匀地分布在整个聚合物基质中。

提供抗微生物性能的第1涂层可以是金属银或铜或者水介质中溶解度极低的银、铜和锌的化合物。抗微生物颗粒应释放出有效抗微生物活性数量的银、铜或锌离子，例如在“摇动烧瓶试验”(见下文中的规定)中，例如数月或者优选地数年的长期内，24小时内的对数降低值(log reduction)，应至少维持在2。符合上述标准的成分是银、氧化银、卤化银、铜、氧化铜(I)、氧化铜(II)、硫化铜、氧化锌、硫化锌、硅酸锌以及它们的混合物。抗微生物剂涂层在芯颗粒上的涂布量，以芯颗粒材料为基准介于 0.05~20 wt%，优选 0.1~5 wt%。芯颗粒还可任选地预涂以约 1~4%的氧化铝，以保证沉积抗微生物涂层之后具有良好抗微生物性能。

提供保护性能的第 2 涂层可包含二氧化硅、硅酸盐、硼硅酸盐、铝硅酸盐、氧化铝、磷酸铝或者它们的混合物。第 2 涂层，以芯颗粒为基准相当于 0.5%~20 wt%，优选的是，例如在涂布的颗粒剂中含有，例如 1~5 wt%二氧化硅或者例如 1~6 wt%氧化铝。二氧化硅或氧化铝的保护层可以是相当致密的，但是它必须具有足够孔隙，以便允许抗微生物金属离子以缓慢速率透过该涂层扩散，同时又起到限制抗微生物涂层与作为其分散介质的聚合物基质之间相互作用的壁垒的作用。在具有低等电点的涂二氧化硅或相关材料的颗粒情况下，可再增加一个水合氧化铝或氧化镁或者其他金属氧化物的第 3 涂层，以提高等电点。可加入分散助剂，它既可加入到抗微生物剂中也可在生产期间将它们加入到纤维的聚酯中，用以促进在最终使用中的分散。替代地，也可选择氧化铝作为第 2 保护涂层，此时就不需要第 3 涂层来调节等电点了。

特别是，现已发现，若在皮芯纤维中使用经过选择的含氧化钛或氧化锌的抗微生物颗粒，则在皮芯聚酯纤维中使用先有技术抗微生物剂所遇到的困难将得到克服。具体地说，氧化锌，据发现能提供在颜色方面尤其好的效果，正如下面对比例 7 所示。二氧化钛基抗微生物剂，代号 T558，以及氧化锌基抗微生物剂，代号 Z200，可自杜邦公司(Wilmington, 特拉华)按商标 MicroFree™牌购得。

氧化锌基抗微生物剂(Z200)，粒度介于 0.5~3.5 μm ，未超声处理的 d50。下面给出的有关抗微生物剂或产品的百分率是指重量百分率，除非另行指出。芯颗粒包含 90~99%的氧化锌。抗微生物涂层包含 0.2%银。保护涂层包含氢氧化铝与二氧化硅的混合物，含量介于 1~5%。该抗微生物剂还包含壬二酸二辛酯分散涂层，占 0.1~1%。该分散涂层赋予无机颗粒某种有机特性。

二氧化钛基抗微生物剂(T558)，粒度介于 0.1~2.5 μm ，未超声处理的 d50。芯颗粒包含 90~95%的二氧化钛。抗微生物涂层包含 0.5%银、0.5%铜(II)，氧化物形式，以及 0.8%硅酸锌。如同 Z200 一样，保护涂层包含氢氧化铝与二氧化硅的混合物，介于 1~5%。抗微生物剂还包含壬二酸二辛酯分散涂层，占 0.1~1%。

适合用作本发明皮层或芯的聚酯聚合物包括对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯(3G-T)聚合物，以及对苯二甲酸乙二醇酯(2G-T)聚合物，后者

是几十年来销售最广的聚酯聚合物，还有聚对苯二甲酸丁二醇酯(4G-T)。希望的话，也可使用共聚物，在本领域中已公开过几种。皮层与芯层的聚酯通常是同一种聚合物。然而，它们也可不相同，只要纤维的总相对粘度高于公式(1)规定的可纺性极限，若低于该极限，
5 将无法纺丝。

另外，按照本发明，允许使用滑爽剂，它通常是疏水的，而且不损害抗微生物效力。譬如，纤维的外表面，其中在皮层中镶嵌了抗微生物剂，可采用硅化油剂如含聚氨基硅氧烷的滑爽剂进行滑爽化处理。该滑爽剂可降低纤维摩擦，从而赋予纤维某种丝一般的感觉。

10 一种生产皮芯抗微生物聚酯纤维的方法表示在图4和5中。按照该方法，首先制备抗微生物添加剂母粒，随后将其加入到皮层聚合物中。有关母粒制备的示意性描述载于图4中。在图4中，基础2GT(或PET)聚合物片料在料斗20中利用干燥空气或氮气作为干燥介质干燥到含湿量小于50 ppm。该片料由变速电机22驱动的失重加料机21
15 经输送溜槽23，进入到包括进料喉料斗41、进料段42和机筒40的双螺杆配混挤压机的进料喉料斗41。同时并在控制与通过加料机21的基础片料进料量比例的条件下，采用由变速电机31驱动的失重加料机30，通过送料溜槽33向挤压机进料口41计量加入装在料斗32中的抗微生物剂。随后，基础片料在挤压机机筒40中熔融，于是抗
20 微生物剂便分散在整个熔融聚合物中。接着，熔融聚合物/抗微生物剂混合物通过模头42挤出，成形为聚合物/抗微生物剂母料线料。该线料被线料切断机60拉出，通过骤冷浴50，其支架如51a和51b所示，装有温度足够低的水，从而使线料固化。进入线料切断机之前，
25 多余的水被来自压缩空气源52的压缩空气从固化线料上吹掉。通过对线料切断机速度和刀片结构的调整，使形成的抗微生物剂母粒符合要求的尺寸。切断的抗微生物剂母粒通过溜槽61，收集在适当受器70中。

皮芯合成聚合物纤维的制备是技术上熟知的，例如可参见，Killian的美国专利2,936,482、Bannerman的美国专利2,989,798
30 和Lee的美国专利4,059,949以及上面所援引的文献中。生产圆形断面实心皮芯双组分长丝的双组分纺丝技术也是技术上熟知的，描述在Hernandez等人的美国专利5,458,971中。图5是表示可用来制备本

发明皮芯抗微生物纤维的设备示意图，不过要知道，上面所描述的生产皮芯合成聚合物纤维和皮芯双组分长丝的已知技术以及其他先有技术，在不偏离本发明的精神的条件下都可使用。按照该示意图，按图 4 所示制备的抗微生物剂母粒首先被加入到干燥料斗 80 中。在干燥料斗 80 中，母粒被干燥空气或氮气调整到小于 50 ppm 含湿。与此同时，皮层用的聚合物片料在料斗 90 中被干燥空气或氮气干燥到低于 50 ppm 的含湿。抗菌母粒通过由变速电机 82 驱动的定容加料机 81，按照控制的速率对母粒进行计量，从而给皮层聚合物提供规定比例的母粒。计量的母粒通过片料输送管道 86 来到单螺杆挤压机的过渡管段 84。该挤压机包括进料段 85 和机筒 86。调整好的皮层片料依靠重力经由输送管 87 进入到上述单螺杆挤压机的过渡管段 84 内。过渡管段 84 内设有分隔板 88，以便使母粒流入挤压机进料段 85，按照保证抗微生物剂母粒与皮层片料达到完全混合的方式进行。随后，该完全混合的片料在挤压机机筒 86 中熔融，从而形成其中分散着抗微生物剂的聚合物熔体。

制造芯层也使用聚合物片料形式的聚酯。该片料在料斗 100 中干燥到低于 50 ppm 的含湿。调整好的该片料随后通过输送管 101 和过渡管 102，进入到单螺杆挤压机的进料段 103 中。单螺杆挤压机包括进料段 103 和机筒 104，片料在其中熔融。

皮层用的熔融聚合物，其中包含抗微生物剂，以及芯层用熔融聚合物，随后分别通过聚合物输送管线 105 和 106 进入到 1 个或多个双组分纺丝位，图 4 中仅画出其中的一个。皮层和芯层聚合物分别通过位于加热纺丝箱体 110 的耐磨板 107 和 108。从这些耐磨板，皮层和芯聚合物分别通过泵 111 和 112。这些泵迫使每种聚合物进入纺丝组件 113，在此，每种聚合物分别过滤并计量通过分配板，其构造设计成使得这 2 股聚合物在纺丝板 114 上铣出的大量纺丝孔进口处汇合成皮芯型结构。

随着合并的聚合物被压过纺丝孔，它们随后被来自骤冷单元 200 的强制吹风固化，形成皮芯长丝束 300。这些丝束随后汇集在一起形成单根绳状并缠绕在 1 个或多个导丝盘 400 上。该绳子随后缠绕到筒管上或沉积到适当受丝桶中，具体依丝束进一步加工要求而定。

本发明将在下面的实施例中得到进一步解释，这些实施例纯系为

举例说明而给出。在实施例中，将用到下列试验方法。

1. 相对粘度

如上所述，相对粘度按照美国专利 5,223,187 所述测定。具体地说，该'187 专利披露，相对粘度(LRV)是聚合物分子量的灵敏而且准确的度量指标。LRV 是 0.8 g 聚合物在室温下溶解在 10 mL 含 100 ppm 硫酸的六氟异丙醇中形成的溶液的粘度，与含硫酸的六氟异丙醇本身的粘度的比值，二者均在 25℃ 用毛细管粘度计测定。采用六氟异丙醇作为溶剂之所以重要，是因为它能够在规定温度下进行溶解，因而可避免聚酯在高温溶解时通常所遇到的聚合物降解。LRV 数值等于 38 和 44，大致分别相当于特性粘度数值 0.90 和 0.95，其中特性粘度是在 25℃ 和在由三氟乙酸-二氯甲烷(25/75 体积比)组成的溶剂中测定的。

2. 摇动烧瓶试验

抗微生物活性采用上面提到的授予 Jacobson 等人的美国专利 5,180,585 所述摇动烧瓶试验测定，下面将具体地说明。摇动烧瓶试验要求试验物料处于高的表面面积与重量之比的形式。粉末、纤维和薄膜形式的物体证明是可接受的。

按如下程序制备摇动烧瓶试验用的种菌：2.0 mL 过夜肉汤培养物，转移到 300 mL nepheloculture 烧瓶(Bellico 玻璃公司, Vineland, 新泽西)中，其中已装有 100 mL 胰蛋白酶大豆肉汤(Tryptic Soy Broth(TSB)) (Remel 公司, Lenexa, 堪萨斯)。烧瓶在 37℃ 不断摇动(约 200 rpm)条件下进行孵化。孵化期间采用 Klett-Summerson 光电比色计(Klett 制造公司, 纽约, 纽约)测定培养物的生长情况。当培养物达到对数生长晚期(185-200 Klett 单位，对 *Klebsiella pneumoniae*(肺炎杆菌), ATCC 4352 而言)，用无菌 0.2 mM 磷酸盐缓冲液(pH7)进行适当稀释。

该种菌随后放在无菌、一次性 250 mL Erlenmeyer 烧瓶(康宁玻璃公司, 康宁, 纽约)中，其中已装有 0.75 g 本发明方法制备的材料或者如下面指出的适当对照材料。每个烧瓶装有已知浓度细菌分散在最终体积 75 mL 的磷酸盐缓冲液中。

确定各个实例中所用细菌的初始浓度：采用对种菌实施系列稀释(以 pH7 的 0.2 mM 磷酸盐缓冲液稀释)，然后一式三份涂布在

Trypticase Soy Agar (TSA) 培养皿上 (BBL 公司市售, Cockeysville, Md.) 的方法。烧瓶放在 Burrell 手腕操作摇动器 (Burrell 公司, 匹兹堡, 宾夕法尼亚) 上摇动。在摇动 1 h (或指出的其他适当时间间隔) 之后, 从每个烧瓶中取出 1.2 mL 等分试样。在一式两份盛有 TSA 的
 5 陪替氏培养皿上涂布 0.1 mL 每种样品, 然后进行孵化。其余 1.0 mL 一式两份进行系列稀释并涂布。这些 TSA 培养皿放在 37℃ 下孵化 18~24 h。清点具有 30~300 个菌落的培养皿数, 然后根据培养皿计数平均值确定细菌浓度。如果没有一块培养皿载有至少 30 个菌落, 便清点全部菌落并根据培养皿计数平均值确定细菌浓度。

10 低于这里所述程序的检测极限, 就认为菌落数目等于 0。

抗微生物活性按下式确定:

$$kt = \log_{10}(Co) - \log_{10}(Ct+1) \quad (2)$$

$$Dt = \log_{10}(CFt) - \log_{10}(Ct+1) \quad (3)$$

其中:

15 Co = 时间为零时, 试验烧瓶中细菌初始浓度 (cfu/mL)

Ct = 时间为 t 时, 试验烧瓶中细菌浓度 (cfu/mL) (在该数上加 1 是为了避免计算 0 的对数),

CFt = 时间为 t 时, 对照烧瓶中细菌浓度 (cfu/mL), 和

cfu/mL = 菌落生成单位数每毫升。

20 百分率降低与对数降低之间的关系可参考下表方便地看出。

%降低	Kt	Log 降低
90	1	1
99	2	2
99.9	3	3
99.99	4	4
99.999	5	5

3. 颜色测定试验

采用卡片绕纱机将纺织纱线卷绕到 3 英寸 X 4 英寸白色卡片夹上。纺织纱线形成 4 层厚、3 英寸 X 2.5 英寸面积的平行丝以完全覆盖住卡片夹。用胶粘带将纱线固定在样品夹具的背面。

25 测定所使用的仪器是 Hunterlab 数字色差仪, 型号 D25M-9, 由

带 2 英寸窗口的光学传感模块与信号处理模块组成。该比色计分析从试样反射的光并以 L(白-黑)、a(红-绿)和 b(兰-黄)值表示。上述色值可利用紫外滤光片测定,相应紫外光或者被包括或者被排除。这里给出的数值则包括紫外成分。仪器的标定和标准化采用一套随仪器带来的色板完成。

检查样品以确认不带色斑、污垢、异物等。样品放在适配板上,避免松线或其他不规则情况。启动仪器以读取 L、a 和 b 色值。该仪器还根据 L 和 b 值显示出推算的白度值(白度=0.01 X L 色(L 色-[5.72 x b 色]))。

10 实施例

在下面的实施例中,全部份数、百分率和比例均指重量而言,除非另行指出,OWF 指出以纤维重量为基准的上油率。

实施例中所指的 Z200 和 T558,见上面所述。实施例中还提到 B558,代表一种硫酸钡抗微生物剂,粒度介于 0.3~2.5 μm ,未超声处理的 d50。芯颗粒包含硫酸钡,含量为 90~95%。如同 T558 一样,该抗微生物涂层包含 0.5%银、0.5%氧化铜(II)和 0.8%硅酸锌。如同 Z200 和 T558 一样,保护涂层包含氢氧化铝与二氧化硅的混合物 1~5%。该抗微生物剂还包含 0.1~1%壬二酸二辛酯分散涂层。

下面实施例中提到的 Bactekiller® AZ 是以沸石基抗微生物颗粒,包含银和锌金属离子,由 Kanebo 公司(USA)供应。皮层和芯的聚酯聚合物均为 2G-T 聚合物,相对粘度 23.5,测定方法如上所述。

实例 1

采用 LRV23.5 的 2G-T 聚合物片料制备抗微生物剂母粒,方法如上面针对图 4 的说明。该母粒在进行双组分纺丝前先利用约 166℃的干燥空气进行干燥,例如在图 5 的 80 中。2G-T 聚合物片料还分别用作皮层聚合物和芯聚合物。用作皮层的 2G-T 聚合物片料利用约 160℃的干燥空气进行干燥,例如在图 5 的料斗 90 中;芯的,则在约 150℃的温度,例如在图 5 的料斗 100 中。用于皮层的聚合物通过单螺杆挤压机,例如图 5 所示挤压机 85、86 进行加工,该设备经过了修改,使得按体积计量加入的添加剂母粒能在丝的皮肤中提供 6 wt%抗菌粉末,该挤压机操作在 277℃的出料温度、252 磅(144 kg)每小时的速率下。用于芯的聚合物通过传统单螺杆挤压机,例如图 5 所示挤压机

103、104 进行加工,该挤压机操作在 283℃的出料温度、1008 磅(457 kg)每小时的速率条件下。

这 2 股熔融聚合物流在纺丝机的纺丝孔进口处按 1:4 的比例合并,即,提供 20%皮层(包含 6%抗菌粉末)和 80%芯,其中采用带孔的
5 计量板,这些孔恰好位于 1176 个圆形纺丝孔每个的上方,进而在 282℃的聚合物温度和 1.353 “g/min/纺丝孔”的通过量条件下纺丝形成圆形丝。刚刚挤出的丝束受到 55°F(约 13℃)和 950 立方英尺/分钟(约 27 m³/min)侧吹风的骤冷,并以 704 m/min 的速度拉出。纺丝性能极佳,没有纺丝断头,纺丝板面处没有单丝弯曲(折线形路径)现象。获得
10 的 17.3 dpf(19.2 dtex)单丝组成的丝束经过集束和按通常方式在湿热喷淋牵伸区、95℃下进行 3.4 倍的牵伸,填塞箱卷曲到 7 个卷曲每英寸(2.8 个/厘米),在 137℃加热炉内松弛 10 min,并冷却,以大约 0.12%OWF 施涂抗静电油剂,所得单丝为 6.5 dpf(7.2 dtex),最后切断为 2 英寸(5 cm)长度。

15 采用上面所述“摇动烧瓶试验”测定所获纤维的抗菌活性(对肺炎杆菌),样品(样品 A)为一种短纤维垫,其制备方法为:纤维在 Rotorring,型号 580(由 Spinlab 公司, Knoxville, 田纳西,供应的市售品)上进行开松和混合,然后将 0.75 g(短纤维)制成 2.5cm² 的垫。样品 A、样品 B 以及对样 C(下面将予以说明)的 24 小时内的
20 Kt 对数降低和 24 小时内的 KT 百分率降低数值载于表 1 中。

B. 样品 B 的制备类似于有关样品 A 所述,不同的是,卷曲后施涂 0.75%OWF 的氨基硅氧烷油剂,并在 180℃炉内加热固化。

对比样 C. 该对比样的制备不采用任何抗菌粉末,过程包括:LRV
20.4 的 2G-T 聚合物,在 289℃的聚合物温度以 2.108 g/min/纺丝孔的通过量通过 363 个纺丝孔,并以 1168 mpm 的拉出速度拉出,形成
25 一种中空圆形丝, dpf16.3(18.1 dtex),带有 18%(体积)单一中心空隙,随后按照其他均类似的方式牵伸 3.32 倍,填塞箱卷曲为 9.2 个卷曲/英寸(3.6 个/厘米),最后仅以 0.5% OWF 氨基硅氧烷进行滑爽化,而其他则与样品 B 一样。

表 1

样品	24 h Kt 降低	
	对数降低	%降低
A	4.4	>99.9 %
B	4.4	>99.9 %
C	未测到	0 %

表 2 显示, 不同比例样品 B 与其余数量样品 C(不含抗菌粉末)组成的 3 种共混物的百分率降低。

表 2

B/C	% 降低
10/90	97.5 %
15/85	>99.99 %
20/80	>99.99 %

5 实例 2

实例 2 的皮芯纤维制备类似于实例 1 的样品 A, 不同的是, 计量加入的抗微生物母粒使得丝的皮层中包含 5 wt%抗菌粉末。另外, 皮层与芯层聚合物按 3:7 的比例合并, 生成 30%皮层(包含 5%抗微生物剂)。本实例在下表 3 中标为实例 2。

10 对比例 3

本对比例的皮芯纤维制备类似于实例 1 的样品 A, 不同的是, 所用抗微生物剂为 Bactekiller® AZ, 这是一种沸石基抗微生物颗粒, 包含银和锌金属离子, 由 Kanebo 公司(USA)供应。该抗微生物剂按照在皮层聚合物中提供 40 wt%添加剂含量的速率计量加入。皮层与芯聚
15 合物按照 2:3 的比例合并, 从而生成 40%皮层的双组分纤维。本实例在下表 3 中记做样品 3。

对比例 4

聚酯皮芯双组分纤维制备: 首先 23.5 LRV 的 PET(2GT)芯聚合物片料在真空干燥机中干燥 24 h, 使含湿量降低到低于 50 ppm。为获
20 得皮层聚合物, LRV 23.5 的 PET(2GT)片料与表 3 中规定的含 20%抗微生物剂的 PET 母粒片料按适当比例进行掺混, 形成抗微生物剂含量如表 3 规定的皮层聚合物。该片料混合物在真空干燥机中干燥 24 h,

使其含湿量降低到低于 50 ppm。为获得样品 4A~4I 中每一种，表 3 中规定的皮层聚合物通过单螺杆挤压机以 295℃ 的出料温度挤出。每种情况下，芯聚合物通过操作在相同出料温度的单独单螺杆挤压机挤出。这 2 股熔体流按 1:1 的比例合并，从而形成 50% 含抗微生物剂的皮层和 50% 芯，其方法为：采用带孔计量板，每孔恰好位于 144 个圆形纺丝孔每个的上方，然后在 290℃ 的聚合物温度和 1.050 g/min/ 纺丝孔通过量条件下纺丝成圆形丝。丝束自由落下穿过 55°F (12.7℃) 的侧吹风，然后收集起来用于分析。

对比例 5

按照与对比例 4 基本相同的方式制备对比样品，不同的是，皮层与芯聚合物按 1:4 的比例合并，从而产生 20% 皮层，其中包含 1.5% Bactekiller® AZ。本对比例在表 3 中记做样品 5。

从实例 1 和 2，以及对比例 3、4 和 5 获得的纤维粘度 (LRV) 结果载于表 3 中，表中还规定了具体使用的抗微生物剂、皮层百分率和皮层中抗微生物剂百分率。

表 3
抗菌添加剂对聚合物 LRV 的影响

样品	添加剂	%添加剂		LRV
		%皮层	皮层中含	
4A	AZ	50 %	1.0 %	17.6
4B	AZ	50 %	2.0 %	16.1
4C	AZ	50 %	3.0 %	15.2*
3	AZ	40 %	1.25 %	16.0*
5	AZ	20 %	1.5 %	16.9*
4D	T558	50%	1.0%	23.5
4E	T558	50%	2.0%	22.1
4F	T558	50%	3.0%	20.4
4G	Z200	50%	1.0%	23.4
4H	Z200	50%	2.0%	22.5
4I	Z200	50%	3.0%	21.4
实例 2	Z200	30%	5.0%	20.3
实例 1	Z200	20%	6.0%	19.5

*无法抽丝

表 3 中所载样品表示在上面所讨论的图 2 中，该图是皮层百分率
 5 (%皮层)与 LRV 之间关系的图示。具体地说，图 2(还)标出，分别对应于由各个样品制成的 50:50 皮芯双组分纤维，纤维 LRV 作为皮层中存在的抗菌添加剂百分率(自变量)函数的标绘。在该图中要指出的是，只有那些位于由式 $LRV = -0.559 \times (\% \text{皮层}) + 18.088$ 规定的直线上方的样品能给出可接受的可纺性。该“可纺性线”以及它对皮层百分率的
 10 依赖性进一步确定了技术上熟知的性质，例如在前面提到的韩国公开 92-4382 中叙述的，即，沸石基抗微生物剂，当皮层含量低于 30% 时不能很好地纺丝。然而，从图中清楚地看出，在用于评估的所有皮层百分率条件下，Z200 和 T558 却总是位于远远高出该可纺性线的上方。这一点即使在极端情况下，即，采用皮层内的抗微生物剂含量等于

6%，并且皮层所占百分率为 20%的情况下，依然成立。

对比例 6

如上所述，AZ 以及其他抗微生物剂能够在皮层等于或大于 30%的条件下纺丝。然而，正如前面还提到的，有利的是，将抗菌化合物置于靠近表面处，因为正是通过表面，抗微生物剂才得以与环境相互作用。这一点是技术上熟知的，并且被下列对比例所证明。

按照对比例 4 制备共轭纤维，不同的是，此时，所使用的抗微生物剂仅为 1%Bactekiller® AZ，而且该抗微生物剂全都放在芯内而不是皮层内。在一种对比情况中，不采用皮层聚合物，于是，制成单组分抗微生物纤维。表 4 列举了这些样品。该表的第 2 栏给出，在 6 dpf 纤维的情况下，皮芯界面到表面的距离。如图 6 所示，纤维作为抗菌产品的效力随着抗微生物剂与表面的距离从 1.33μ(微米)，相当于 20:80 皮:芯的比例，到 3.68μ，相当于 50:50 皮:芯比例，呈急剧下降。

表 4
抗微生物剂距表面的距离的影响
(6 dpf 纤维，肺炎杆菌)

%芯	抗微生物剂距离， μ	对数降低
20%	6.95	0.5
50%	3.68	0.5
80%	1.33	3.9
100%	0	3.9

对比例 7

含抗微生物剂片料按照上面对比例 4 中所述进行掺混和干燥。等量片料通过 2 个单螺杆挤压机的每一个挤出并在 144 个圆形纺丝孔的每个进口处合并，从而生成单丝纤维的丝束，所有单丝均包含沿整个纤维分布的抗微生物剂。每孔通过量为 1.471 g/min/纺丝孔；纺丝温度，290℃。每孔通过量为 1.471 g/min/纺丝孔；纤维丝束以 900 ypm(码/分钟)收集。

采用 Hunter Lab D25M-9 比色计测定纤维颜色。结果载于表 5 中，其中“b 色值”是泛黄的尺度。从表中可见，Z200，以及在一定程度上，T558，为聚酯提供比沸石基 AZ 和硫酸钡基 B558 都优越的颜色。

b 色值越高，所获白度值越低，表明降解的加剧。

表 5
添加剂对聚合物颜色的影响

添加剂	%皮层	%添加剂	L 色值	b 色值	白度
AZ	100%	0.5%	80.89	8.8	24.5
B558	100%	0.5%	82.12	8.9	25.8
T558	100%	0.5%	85.30	8.3	32.2
Z200	100%	0.5%	84.14	2.6	58.3
AZ	100%	1.5%	75.35	11.5	7.2
B558	100%	1.5%	76.17	14.7	-6.2
T558	100%	1.5%	85.33	11.6	15.5
Z200	100%	1.5%	77.50	5.8	34.4
Z200*	20%	6.0%	79.70	6.8	34.0

*样品 A，实例 1

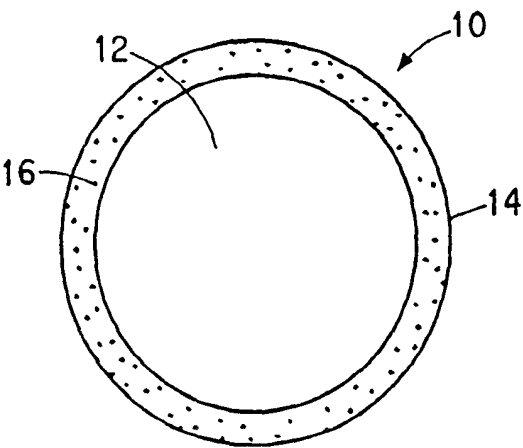


图 1

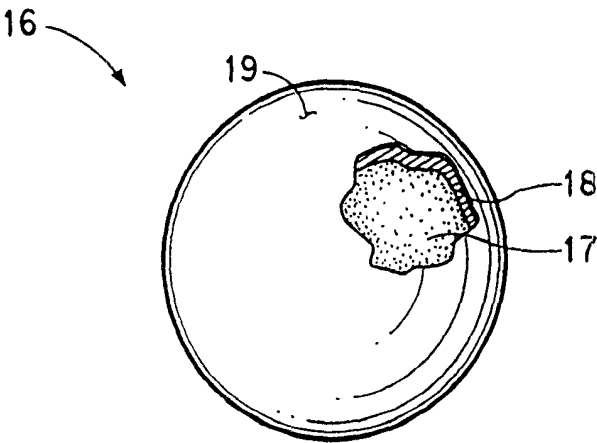


图 3

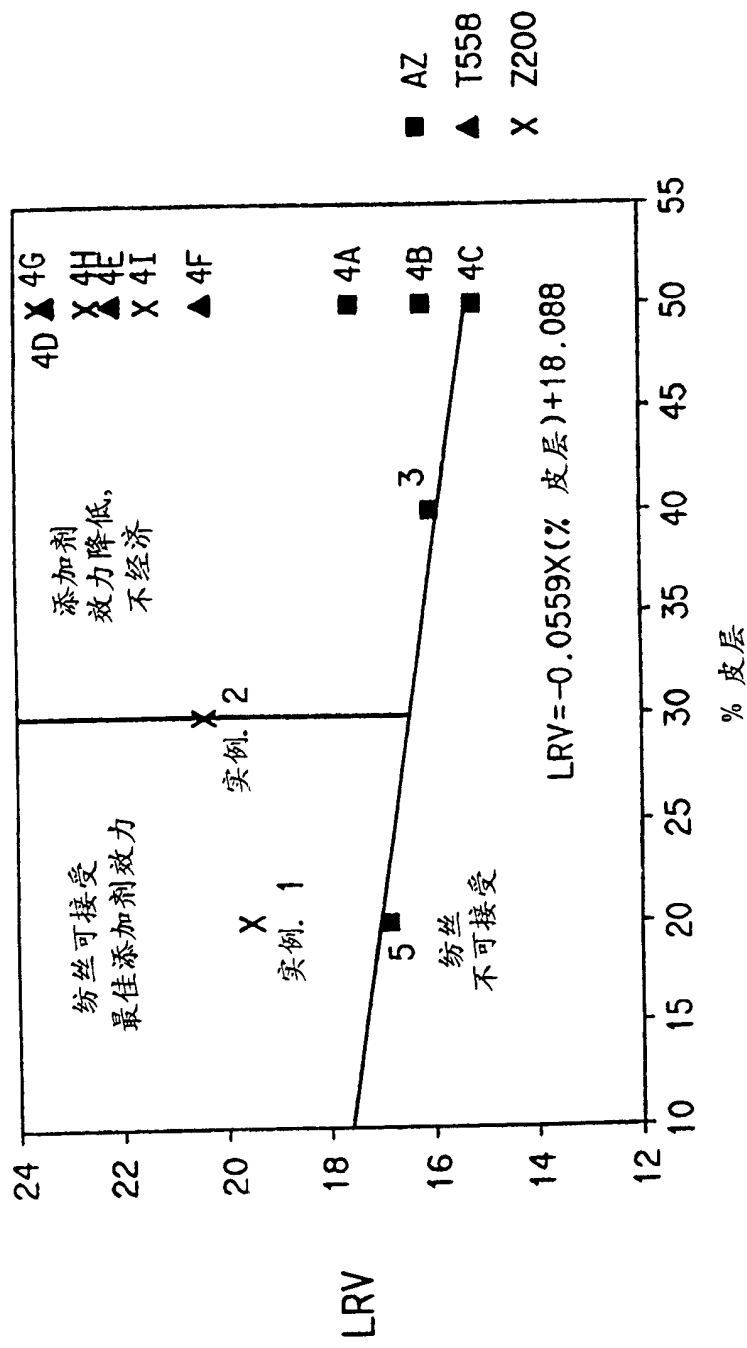


图 2

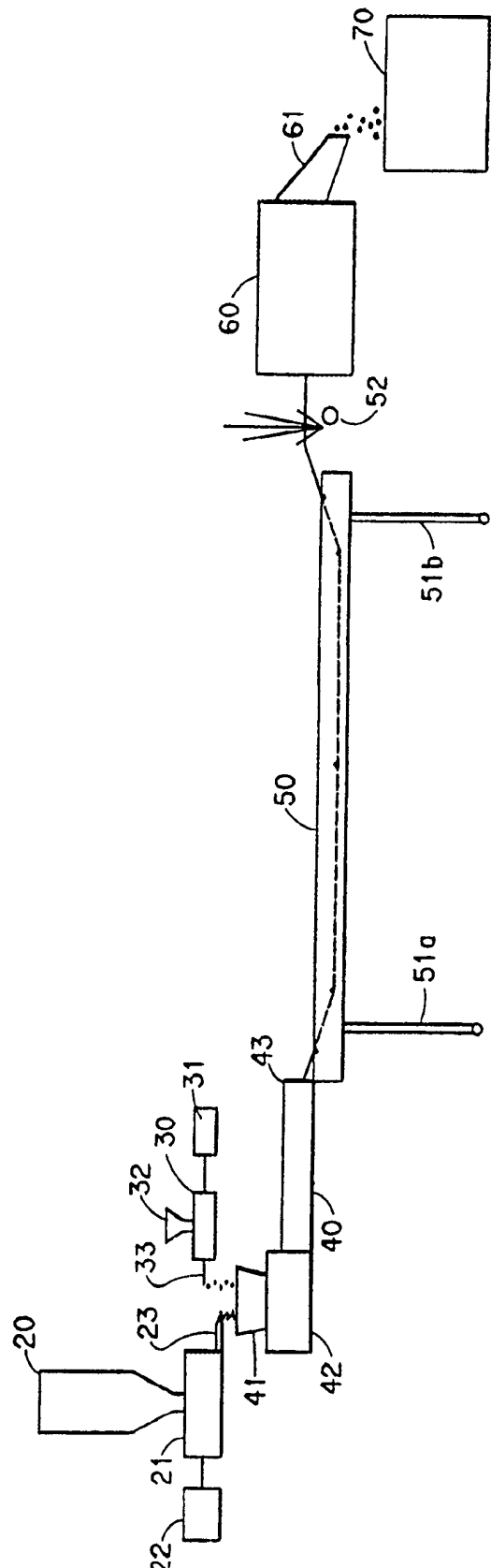


图 4

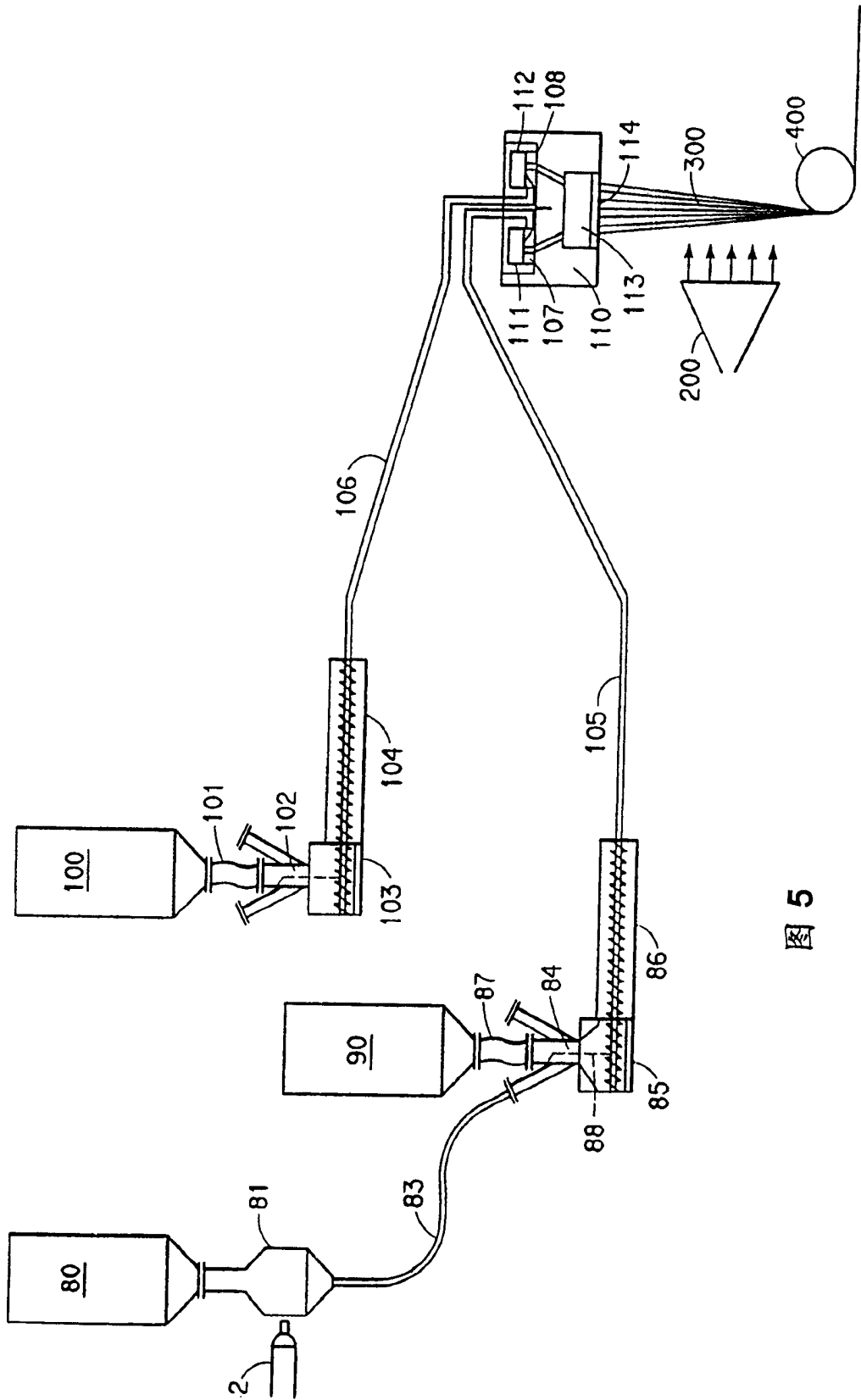


图 5

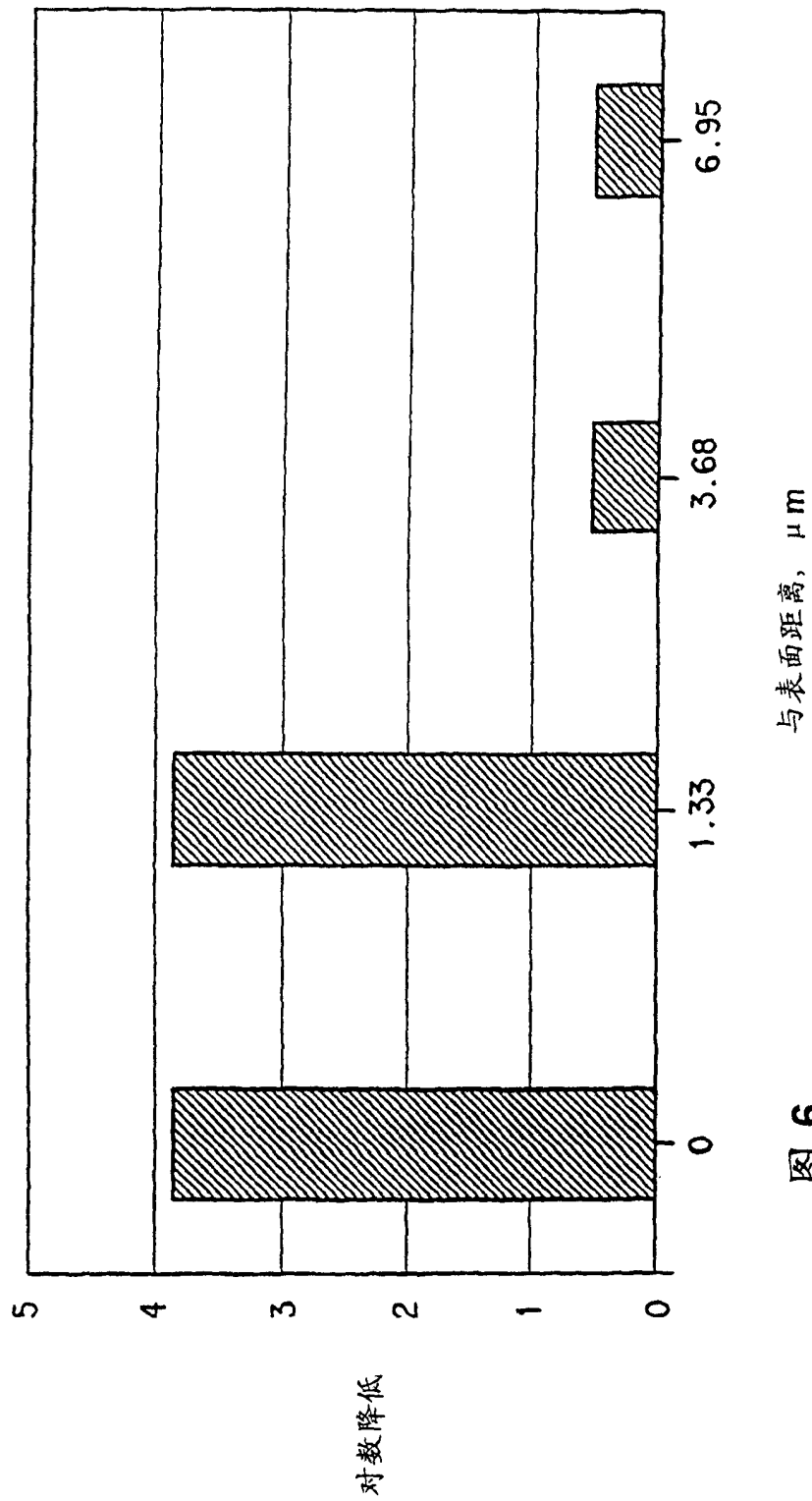


图 6